機械学習MDの実践的知見







Center for Computational Science & e-Systems



シミュレーション技術開発室での材料研究

- ・セメント・粘土物質
 - ・セシウムの土壌・コンクリートへの吸着
- ・核燃料・原子炉材料
 - ・ウラン、プロトニウム、トリウム酸化物
 - ・金属材料等の構造材料
- ・その他、機能性材料等々

分子シミュレーションにより信頼性の高い物性値を取得し原子力材料研究開発を高度化・効率化



機械学習分子動力学法とは



今までのシミュレーションの精度と規模を超えた計算により信頼性の高い物性情報が取得可能に

機械学習MDの適用研究の紹介

- ・セメント・粘土物質
 - ・トバモライト機械学習力場の開発
- •核燃料物質
 - ・酸化トリウムの高温物性



奥村雅彦、中村博樹、山口瑛子、板倉充洋、町田昌彦 (CCSE) Michael W. D. Cooper (Los Alamos National Laboratory)

セメント・粘土物質

セメント・粘土物質

セメント・粘土物質



- ・福島第一原発の原子炉格納容器(コンクリ)へ吸着したセシウム
 - ~ 格納容器天井に高い線量(2~4京ベクレル)
 - ~ 廃炉作業、廃材の減容化に向け吸着様態の解明が重要

セシウムはセメント水和物に吸着 ~セメント水和物細孔を水・イオンが 通過しセシウムを吸着



THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 149, 074705 (2018)

・セメント・粘土中の放射性核種の移動・吸着挙動解明 ~水(層間水)、イオンの輸送、化学反応の分子レベルからの理解が必要



<u>セメント水和物の代表的なモデル物質であるトバモライトに対する機械学習力場の構築</u>

Machine learning potentials for tobermorite minerals, Keita Kobayashi, et.al Computational Materials Science 188 (2021) 110173.

粘土物質(カオリナイト)に対する機械学習力場による高精度計算

Machine learning potentials of kaolinite based on GGA and meta-GGA density functionals", Keita Kobayashi, et.al Applied Clay Science 228 (2022) 106596.

教師データ

トバモライト 9Å,11Å,14Å (セメントペーストのモデル物質)



$H_2O, CaOH_2$ 溶液, 固液界面構造









	機械学習	第一原理	実験値
9Åトバモライト	65.92	65.87	86±6
11Åトバモライト	65.04	68.08	69±5
14Åトバモライト	46.00	46.60	47±3

・振動状態密度:VDOS(
$$\omega$$
) = $\sum_{k} \delta(\omega - \omega_k)$



第一原理計算をよく再現! & 実験値をほぼ再現!





~セメント水和物細孔を水・イオンが通過・吸着

固液界面のシミュレーション

- トバモライトナノ細孔モデル
 - 大規模計算~2ns, 3080原子
 - カルシウムイオン、水の分布の評価
 - トバモライト表面での水の拡散係数の評価
 - 表面からの距離に応じて拡散定数を計算
 - カルシウムイオン、SiOHの分布



z軸方向の物理量

Caw:水中のカルシウムイオンの分布
Ow:水分子(酸素)の分布
Os:トバモライトを構成する酸素分子(Si-O,Ca-O)
■:水分子の拡散係数の値(位置依存)

- ・Ow(水の酸素分子) ~トバモライト表面近傍で構造化、遅い拡散 ~表面から離れるとバルク水の性質に近くなる 水拡散定数(表面付近)/水拡散定数(バルク) 計算值:0.0486,0.1480,0.2295 通常の水に比べ拡散定数が数倍~数十倍低下 実験値: 0.0125 [Cem. Concr. Res. 37 295302 (2007).] 0.1667 [J. Phys. Chem. C. 117 73587364 (2013).]
 - ・Caw (水中のカルシウムイオン)
 表面付近に分布、二乗変位(MSD)の遅い発達
 → Caはトバモライト表面に強く吸着

・表面におけるSiOH, Caイオンの分布



・Caイオンを避けるようにSiOHが分布



・SiOHのプロトンの移動などが記述可能! ~通常の古典力場では記述が出来ない

機械学習分子動力学によるセメント物質へのセシウム吸着シミュレーション

セメント材料へのセシウム吸着問題への適用 (5元素系:H,O,Si,Ca,Cs)



・セシウムのセメント物質表面への 吸着シミュレーション



機械学習分子動力学によるセメント物質へのセシウム吸着シミュレーション

カルシウムイオン吸着

セシウムイオン吸着



イオン種による吸着挙動の違い

カルシウムイオン(2価):水和したまま吸着(外圏的吸着) セシウムイオン(1価):脱水和し吸着、表面酸素と直接結合(内圏的吸着)

~内圏・外圏吸着:吸着の環境依存性(ex:ph)に影響を与えると考えられている

まとめ

- 力学特性等の性質
 - 弾性定数、フォノンなどを高精度再現可
- 固液界面での水・イオンの特性
 - 固体表面での水の構造化、遅い拡散
 - ・プロトンとの交換により物質表面に吸着(化学反応)
 - 通常の古典力場では取り扱いが出来ない
- 固液界面でのセシウム吸着シミュレーション
 - セシウムとカルシウムでの吸着形態の違い
 - 内圏・外圏的吸着〜吸着の環境依存性(ph依存性)等の性質に重要





 (UO_2, PuO_2, ThO_2)

核燃料

・高温下での詳細な熱物性データが重要
 ~比熱、熱伝導、融解現象
 ・常に詳細な高温実験データが取得できるわけではない
 ~高い融点(UO₂:3140K, PuO₂:2663K, ThO₂:3651K)
 ~放射性、毒性、核セキュリティ
 ~ MOX燃料(Pu_xU_{1-x}O₂)の開発には詳細な熱物性データが必要



困難な実験の補完: 高精度シミュレーションによる熱物性データの取得

機械学習分子動力学法による酸化トリウムの高温物性シミュレーション



・複数の汎関数を基に作成した機械学習ポテンシャル



Machine learning molecular dynamics simulations toward exploration of high - temperature properties of nuclear fuel materials : case study of thorium dioxide, Keita Kobayashi, et.al, Sci. Rep, 12, (2022), 9808.

機械学習分子動力学法による酸化トリウムの高温物性解析(第一原理計算との比較)

第一原理分子動力学法(FPMD)と機械学習分子動力学法(MLMD)との比較



機械学習分子動力学(MLMD)は第一原理分子動力学(FPMD)を高精度に再現

機械学習分子動力学法による酸化トリウムの高温物性解析(第一原理計算との比較)

第一原理分子動力学法(FPMD)と機械学習分子動力学法(MLMD)との比較

酸素原子の平均2乗変位(96原子)



機械学習分子動力学(MLMD)は第一原理分子動力学(FPMD)を高精度に再現

機械学習分子動力学法による酸化トリウムの高温物性解析(実験との比較)

・フォノン分散

・格子定数・熱膨張率

		NN-LDA	NN-PBEsol	
	90	NN-SCAN	古典力場 ····· Exp •	
	80			
Ž	70	and the second sec		
e L	60			
ergy	50	-		
n en	40			
ouo	30			
đ	20	-		
	10	Same and		
	0			
			Х Г Ц	

	NN-LDA	NN-PBEsol	NN-SCAN	Exp.
格子定数(300K) [Å]	5.545 (0.84%)	5.580 (0.22%)	5.624 (-0.57%)	5.592
平均熱膨張率 (300-1600K) [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	9.95	10.65	9.71	9.5 9.67 11.07

どの汎関数も酸化トリウムの物性を高精度に再現できている ~弾性定数、エンタルピー等に関しても同様

機械学習分子動力学法による酸化トリウムの高温物性解析(実験との比較)

・比熱異常(超高温における秩序無秩序転移)

・比熱異常を再現可能



	NN-LDA	NN-PBEsol	NN-SCAN	EXP
転移温度[K]	3040	2980	3200	2950, 3090

どの汎関数も酸化トリウムの物性を高精度に再現できている

機械学習分子動力学法による酸化トリウムの高温物性解析(実験との比較)



固液共存状態での酸化トリウムの融解シミュレーション 融点、融解熱、固液界面の移動現象が計算可能



機械学習分子動力学法による酸化トリウムの高温物性解析(実験との比較)



* Meta-GGA-SCAN: 分散力による原子間引力(非局所電子相関)が取り入れられていることにより、融点が過小評価されずに適切に評価された推定

EXP

まとめ

- 第一原理計算を高精度に再現可能
- 実験データを高精度に再現可能
 - 汎関数依存性
 - 格子定数、熱膨張率、振動特性等を比較する限りどの汎関数(LDA、PBEsol、 SCAN)でも実験データをよく再現する
 - 融点に関してはSCANが高精度に再現可能、他の汎関数は過小評価
 - 第一原理計算だけでは評価は困難
 - 酸化トリウムの高温物性を最もよく再現する手法はSCANに基づく機 械学習分子動力学法
- 今後
 - UO_{2、}PO₂、 MOX (Pu_xU_{1-x}O₂)への適用
 - 強相関電子系(Mott絶縁体)、相対論効果(スピン軌道相互作用)、磁気秩序等々

シミュレーション技術開発室での材料研究

- ・セメント・粘土物質
 - ・セシウムの土壌・コンクリートへの吸着
- ・核燃料・原子炉材料
 - ・ウラン、プロトニウム、トリウム酸化物
 - ・金属材料等の構造材料
- ・その他、機能性材料等々

ご清聴ありがとうございました